Über die Konstitution des Aluminiumazetates in der essigsauren Tonerdelösung des Deutschen Arzneibuches.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Richard Vogel
aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1938

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1.
1938

1938/170

Referent: Professor Dr. R. Dietzel
Dekan: Professor Dr. J. Schwemmle.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

	Seite
A. Einleitung	1
B. Analytischer Teil	4
a) Die quantitative Analyse des Liquor Aluminii acetici	4
b) Die quantitative Analyse des Liquor Aluminii acetico tartarici	7
C. Messungsergebnisse	14
a) Dialyse	14
b) Überführungszahlen nach Hittorf . . .	19
c) Oberflächenspannung	25
D. Die kritische Wertung der Messungsergebnisse .	26
E. Tabellen	31
F. Graphische Darstellungen	44
G. Zusammenfassung	46

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für pharmazeutische und angewandte Chemie der Universität Erlangen, das unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Dietzel steht, in der Zeit vom Sommer-Semester 1936 bis Winter-Semester 1937/38 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Dietzel, sowie Herrn Assistenten Dr. O. Steeger für das meinen Studien entgegengebrachte Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle herzlichen Dank auszusprechen.

A. Einleitung.

Vorliegende Untersuchung soll einen Beitrag liefern zur Klärung der Konstitutionsverhältnisse des basischen Aluminiumazetates, das den wirksamen Bestandteil der offizinellen essigsauren Tonerdelösung des D. A. B. 6 darstellt. Die zunächst bestechende Formulierung dieses Salzes als basisches 2/3-Azetat von der Struktur

$$\begin{matrix} CH_3 \ . \ COO \diagdown \\ \qquad\qquad\quad AL - OH \\ CH_3 \ . \ COO \diagup \end{matrix}$$

wird dem wahren Tatbestand nicht vollständig gerecht. In einer umfangreichen Literatur ist dies wohl erkannt worden, man war aber bisher nicht in der Lage, eine vollständige Klärung des gesamten Fragenkomplexes herbeizuführen. Außer von der wissenschaflichen kommt dem Problem auch von der technischen Seite Bedeutung zu. So würden, um nur einen Punkt anzuführen, dem Bestreben der pharmazeutischen Industrie, feste wasserlösliche basische Aluminiumazetate herzustellen, exakte wissenschaftliche Unterlagen von großem Nutzen sein.

Neben vielen Veröffentlichungen, die sich teils auf die technische Herstellung von essigsaurer Tonerdelösung, teils auf die Beschreibung qualitativer und quantitativer Methoden zu deren Untersuchung beschränken, finden wir eine größere Anzahl von Arbeiten, die das Problem von Grund auf zu lösen versuchen. Eine der ersten in dieser Hinsicht stammt von N. Löfmann[1]), der den Hydrolysengrad wäßriger Aluminiumazetatlösungen mit Hilfe von p_H-Messungen zu bestimmen suchte. Schon damals kam dieser Autor zu dem Ergebnis, daß entgegen dem Verhalten der Mehrzahl der Azetate die Hydrolyse von Aluminium und Eisenazetat einen beträchtlichen Gang mit der Verdünnung aufweist. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Salze, die aus einer schwachen Base und einer schwachen Säure bestehen, einen von der Konzentration unabhängigen Hydrolysengrad zeigen müssen, gelangt Löfmann

1) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **107,** 241, (1919).

zu der Annahme, daß bei steigender Verdünnung aus Aluminiumazetatlösungen Aluminiumhydrate $Al_2O_3 . nH_2O$ entstehen, die geneigt sind, in kolloide Form überzugehen. Unmittelbar nach Löfmann machte M. Brenner[1]) den Liquor Aluminii acetici zum Gegenstand einer systematischen physikalisch-chemischen Untersuchung. Die von ihm angestellten Messungen umfaßten ultramikroskopische Versuche, Viskositäts- und Leitfähigkeitsbestimmungen, sowie die Ermittlung der Wasserstoffion-Konzentration und der Brechungsindices. Daneben studierte er eingehend das Verhalten des Liquors bei höheren Temperaturen sowie die Gallertbildung in demselben Medium. Die Auswertung des umfangreichen Tatsachenmaterials läßt Brenner zu der Schlußfolgerung gelangen, daß die Zersetzungserscheinungen der essigsauren Tonerdelösung auf Hydrolyse des Aluminiumazetates und Abscheidung von Aluminiumhydroyd beruhen. Einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der physikalisch-chemischen Beschaffenheit der essigsauren Tonerdelösung verdanken wir Th. Sabalitschka und G. Reichel[2]) Ultramikroskopie und Ultrafiltration stellten die Hilfsmittel dar, deren sich beide Forscher bei ihren auf die Anwesenheit von kolloiden Bestandteilen in offizineller essigsaurer Tonerdelösung gerichteten Untersuchungen bedienten. Das Ergebnis der letzteren liefert uns einen eindeutigen Beweis dafür, daß ein nach der Vorschrift des D. A. B. hergestellter Liquor Aluminii acetici frei ist von Kolloiden. Im Gegensatz dazu bezeichnen J. G. Oberhard und L. T. Ssolowjew[3]) Aluminiumazetate als reine Kolloide, weil sich Aluminiumazetatlösung mittels Natriumnitratlösung koagulieren läßt; denn letzterer Elektrolyt hat sich als sehr geeignet für das Aussalzen von anorganischen und organischen Kolloiden erwiesen. Dieser Auffassung tritt jedoch J. G. Oberhard[4]) in einer späteren Veröffentlichung entgegen, in welcher dargelegt wird, daß frische Aluminiumazetatlösungen durch Natriumnitratlösung keineswegs zum Aussalzen gebracht werden können. Ausführliche Untersuchungen über den kolloiden Charakter des Liquor Aluminii acetici führen Oberhard zu dem Schluß, daß eine frisch bereitete Aluminiumazetatlösung eine echte Lösung sei, die erst bei längerem Aufbewahren oder beim Erwärmen zu Hydrolyse neige, wobei kolloide Komplexe gebildet würden. Immerhin stellte er fest, daß

1) Pharmaz. Ztg. **65,** 502 (1920).
2) Apoth.-Ztg. **40,** 349 (1925).
3) Arch. Sciences biol. Moskau **30,** 83 (1930).
4) Pharmaz. Ztg. **76,** 1048 (1931).

die Existenz eines basischen 2/3-Aluminiumazetates noch keineswegs sichergestellt sei. Einen bedeutungsvollen Fortschritt auf dem Wege zur Erkenntnis des essigsaure Tonerde-Problems stellen ferner die Arbeiten von H. Th. Britton und Fl. H. Meek[1]) dar. Diese Autoren bestimmten das Verhältnis der Konzentration der Azetationen zu derjenigen der undissoziierten Essigsäure. Aus den so ermittelten Dissoziationswerten wurde die Wasserstoffion-Konzentration errechnet und mit der gemessenen verglichen. Während sich bei Kupfer- und Bleiazetaten gute Übereinstimmung zeigte, war dies bei Aluminiumazetaten durchaus nicht der Fall, woraus sich ergibt, daß die Aluminiumazetate konstitutionell andersartig gebaut sein müssen. In einer weiteren Veröffentlichung[2]) nehmen die Verfasser an, daß Aluminiumazetat in Lösung nicht als reines Azetat, sondern neben freier Essigsäure als basischer Komplex vorliege. Umfangreiche Untersuchungen, die bis in die Jetztzeit hineinragen, wurden von C. Rohmann[3]) und seinen Mitarbeitern durchgeführt. Auf Grund zahlreicher Messungen an Aluminiumazetaten, die sich u. a. auf den Hydrolysengrad, die Wasserstoffion-Konzentration, das Pufferungsvermögen, die Leitfähigkeit, die Dialysiergeschwindigkeit und in neuester Zeit parallel mit unseren Versuchen auf die Oberflächenspannung[4]) erstreckten, gelangte er zu dem Ergebnis, in essigsaurer Tonerdelösung müsse ein trimerer Komplex vorhanden sein.

Bei einem kritischen Studium obiger Literaturangaben ergibt sich zweifelsohne, daß von einer wirklichen Klärung des Fragenkomplexes noch keine Rede sein kann. Es war nun unser Ziel nicht nur Hinweise für den möglichen komplexen Charakter der essigsauren Tonerdelösung zu finden, sondern einen strikten Beweis dafür zu bringen und wenn möglich darüber hinaus noch weitere Aussagen über den Aufbau des Komplexes zu machen. Die Methoden, deren wir uns bei diesen Untersuchungen bedienten, waren fast ausschließlich physikalisch-chemischer Art und bezogen sich auf die Messung der Dialysiergeschwindigkeit nach der Methode von Brintzinger, auf Bestimmung der Oberflächenspannung, der Überführungs-

1) Journ. chem. Soc., London 2831 (1931).

2) Journ. chem. Soc., London 183 (1932).

3) Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **271,** 219, (1933); Pharmaz. Ztg. **80,** 493 (1935).

4) angeregt durch Dr. O. Steeger auf Grund eines Vortrages auf der letzten Naturforscher-Tagung in Dresden, September 1936.

zahlen nach Hittorf, sowie auf die Durchführung der Ultraviolettspektrographie. Zur Vertiefung der gewonnenen Erkenntnisse zogen wir im Laufe der Untersuchungen auch den Liquor Aluminii acetico tartarici in unsere Betrachtungen ein.

B. Analytischer Teil.

Bevor wir uns den Messungsergebnissen zuwenden, soll eine Übersicht der analytischen Methoden gebracht werden, deren Kenntnis die notwendige Voraussetzung für unsere Untersuchungen darstellt. In erster Linie galt es unter den zur Aluminium- und Essigsäurebestimmung dienenden Verfahren eine zweckentsprechende Auswahl zu treffen. Am geeignetsten für die Aluminiumbestimmung im Liquor Aluminii acetici erwies sich die Oxychinolinmethode nach R. Berg[1]) und Mitarbeitern, über deren theoretische Grundlagen die einschlägige Originalliteratur genau unterrichtet. Wie später gezeigt wird, bewährt sich dieses Verfahren auch bei der Analyse des Liquor Aluminii acetico tartarici, wo die Anwesenheit der Weinsäure die Fällung des Aluminiums mit Ammoniak verhindert.

a) Die quantitative Analyse des Liquor Aluminii acetici.

Für die Aluminiumbestimmung in essigsaurer Tonerdelösung nach der Oxychinolinmethode dienten folgende experimentelle Unterlagen: Die Fällung des Metalls wurde in schwach saurer azetatgepufferter Lösung in der Kälte mit rund 3%iger Oxychinolinazetatlösung vorgenommen. Anschließend daran erfolgte Erhitzen der Analysenflüssigkeit bis zum Sieden. Der abfiltrierte und durch Auswaschen mit Wasser von anhaftendem Fällungsreagenz befreite Niederschlag wurde in überschüssiger 2 n-Salzsäure gelöst und nach Zusatz von Kaliumbromid mit n/10-Kaliumbromatlösung zunächst bromometrisch bis zur Entfärbung von Methylrot titriert. Hierauf erfolgte die Zugabe von Kaliumjodid, die den Ersatz des Broms durch Jod bezweckte, das mit n/10-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert wurde.

Da es wünschenswert schien, nähere Einzelheiten über die Genauigkeit der Methode in Abhängigkeit von der Aluminiumkonzentration zu erfahren, wurde diese Frage zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Die

1) Die chemische Analyse 24. Band: Das O-Oxychinolin-„Oxin".

hiezu notwendigen Versuche erstreckten sich auf eine offizinelle essigsaure Tonerdelösung, von welcher die in der Tabelle 1 angegebenen Verdünnungsgrade hergestellt wurden. Jeweils 25 ccm der so erhaltenen 6 Lösungen dienten zur Aluminiumbestimmung nach der Oxychinolinmethode. Um bezüglich der einzelnen Analysen unter übereinstimmenden Bedingungen zu arbeiten, fanden bei der Ausführung der Versuche folgende Punkte Beachtung:

1. Es erfolgte für alle Versuche stets ein in mengenmäßiger Beziehung gleicher Reagenzzusatz.
2. Die Analysenflüssigkeit wurde vor der Ausfällung des Aluminiums mit jeweils 3 g Ammoniumazetat versetzt. Zur Fällung fanden immer 15 ccm einer 3%igen Oxychinolinazetatlösung Verwendung.
3. Das Absitzen des Niederschlags währte in jedem Einzelfalle 20 Minuten. Während dieser Zeit wurde die Temperatur der Analysenflüssigkeit auf ungefähr 60° konstant gehalten.

   Der Aluminiumgehalt des den Versuchen zugrunde liegenden Liquor Aluminii acetici belief sich auf 13,95 g Aluminium pro Liter.

Tabelle 1

Verdünnungsgrad der analysierten Lösung	theoretischer Aluminiumgehalt von 25 ccm mg	durch Analyse ermittelter Aluminiumgehalt von 25 ccm mg	Mittlerer Fehler %
25 fach	13.95	13.95	unter 0,1
50 „	6.974	6.974	unter 0,1
125 „	2.790	2.784	— 0,2
300 „	1.162	1.150	— 0,9
600 „	0.581	0.540	— 7
1000 „	0.349	0.244	— 30

Die Tabelle läßt erkennen, daß die in verdünnter essigsaurer Tonerdelösung vorliegende Aluminiummenge mit einem noch unter ± 0,1 % liegenden Fehler bestimmt werden kann, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit nicht weniger als 7 mg Aluminium in 100 ccm enthält. Die Aluminiumbestimmung im Liquor Aluminii acetici wurde daher unter Beachtung aller ge-

gebenen Hinweise mit jeweils 25 ccm einer 50fach verdünnten essigsauren Tonerdelösung durchgeführt. Der Aluminiumgehalt der analysierten Lösung betrug dabei ungefähr 7 mg, was einem Verbrauch von etwa 31 ccm n/10-Kaliumbromatlösung entspricht.

Die Essigsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetici erfolgte nach der Destillationsmethode von Fresenius, die in einigen Punkten etwas abgeändert wurde. Die Methode beruht auf der Tatsache, daß Phosphorsäure auf Grund ihres hochliegenden Siedepunktes imstande ist, Essigsäure aus ihren Salzen auszutreiben, ohne dabei die Essigsäure chemisch zu verändern. Die Entfernung der freigemachten Essigsäure aus dem Azetat-Phosphorsäuregemisch geschieht durch Destillation, wobei die überdestillierte Essigsäure in vorgelegter Alkalilauge bekannten Gehalts aufgefangen wird. Aus dem nach Beendigung der Destillation gemessenen Alkaligehalt der vorgelegten Lauge ergibt sich ohne weiteres die übergegangene Essigsäuremenge.

Die experimentellen Einzelheiten der Essigsäurebestimmung waren folgende:

In einen Rundkolben von 250 ccm Inhalt wurden 20 ccm der zu untersuchenden Azetatlösung einpipetiert, mit ungefähr 10 ccm Wasser versetzt und das nun 30 ccm betragende Flüssigkeitsvolumen mit der gleichen Menge 85%iger Phosphorsäure vermischt. Anschließend wurde der Kolben mit einem Destillieraufsatz versehen, der in einen Liebigschen Kühler mündete. Dem anderen Ende des Kühlers schloß sich ein in ein Absorptionsgefäß tauchender Vorstoß an.

Vor Beginn der Destillation erfolgte die Beschickung der als Absorptionsgefäß verwendeten Ente mit einer genau gemessenen Menge n/10-Natronlauge. Hierauf destillierten wir vorsichtig etwa 30 ccm Flüssigkeit in die Vorlage über. Nach Entfernung der Heizflamme wurde die Apparatur durch Schließen eines Hahnes über ein T-Rohr mit einer etwa 30%ige Kalilauge enthaltenden Waschflasche verbunden, um die bei der Abkühlung des Destillierkolbens in die Apparatur zurückströmende Luft von Kohlendioxyd zu reinigen. Ein am Destillationskolben seitlich angebrachter Tropftrichter ermöglichte die Zugabe von 30 ccm Wasser, worauf erneut mit der Destillation begonnen wurde. Die Wiederholung desselben Prozesses erfolgte schließlich ein drittes Mal. Zu lange Erhitzung des Destillationsgutes war zu vermeiden, da Gefahr bestand, daß Phosphorsäure mit in die Vorlage übergegangen wäre und so das Ergebnis der Analyse in fehlerhafter Weise beeinflußt hätte. Das Stadium

beginnender Überhitzung konnte an dem Auftreten schwach sichtbarer Nebel von Phosphorsäuredämpfen erkannt werden. Nach Beendigung der Destillation wurde die Vorlage entfernt und die darin befindliche überschüssige Natronlauge mit n/10-Essigsäure gegen Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Der mittlere Meßfehler betrug ± 0.5%

b) Die quantitative Analyse des Liquor Aluminii acetico tartarici.

1. Die Aluminiumbestimmung.

R. Berg gibt auch ein maßanalytisches Verfahren zur Ermittlung des Aluminiumgehalts von Liquor Aluminii acetico tartarici an, das sich von der allgemeinen Aluminiumbestimmung nicht unterscheidet. Der aus der analytischen Chemie bekannte störende Einfluß der Weinsäure auf die Aluminiumfällung scheint also bei der Oxychinolinmethode nicht zur Auswirkung zu gelangen. Daneben führt der Verfasser ein zweites für die Aluminiumbestimmung allgemein brauchbares Verfahren an, wonach die Fällung des Aluminiums mit O - Oxychinolin in ammoniakalischer Lösung vorgenommen wird. Die Anwendung dieser Methode macht einen künstlichen Zusatz von Weinsäure erforderlich, um das Aluminium in der ammoniakalischen Flüssigkeit in Lösung zu halten. Da auch dieses Verfahren zur Bestimmung des Aluminiums in Liquor Aluminii acetico tartarici geeignet erschien, war es zweckmäßig, an Hand einer angestellten Versuchsreihe die Übereinstimmung beider Methoden festzustellen.

Den in diesem Rahmen zur Durchführung gelangten Aluminiumbestimmungen lag eine auf das 250fache verdünnte essig-weinsaure Tonerdelösung zugrunde. Mit je 25 ccm dieser Lösung wurden folgende Versuche angestellt:

1. Durchführung von zwei Aluminiumbestimmungen nach der Oxychinolinmethode in schwach saurer azetatgepufferter Lösung.
2. Vornahme von zwei Aluminiumbestimmungen in ammoniakalischer weinsäurehaltiger Lösung, ebenfalls unter Verwendung von O - Oxychinolin als Fällungsreagenz.

In jedem Falle wurde der Niederschlag von Aluminiumoxychinolat in heißer 2 n-Salzsäure gelöst und maßanalytisch mit n/10-Kalibromatlösung bestimmt. Dabei ergaben sich die in Tabelle 2 angegebenen Resultate.

Tabelle 2

Modifikation der Oxychinolin-methode	analysierte Menge der 250-fach verdünnten Urlösung	Verbrauch an n/10-Kalium-bromat ccm	Aluminium-gehalt mg
Fällung des Aluminiums in schwach saurer azetatgepufferter Lösung	1. Versuch 25 ccm	35.49	7.976
	2. Versuch 25 ccm	35.51	7.981
Fällung des Aluminiums in ammoniakalischer tartrathaltiger Lösung	1. Versuch 25 ccm	35.40	7.956
	2. Versuch 25 ccm	35.45	7.967

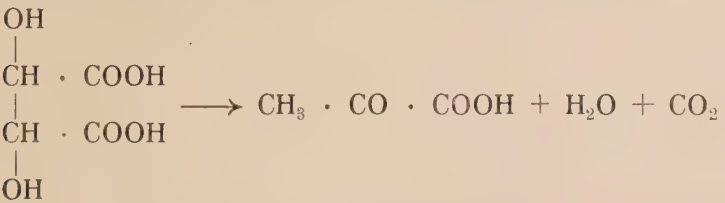
Aus dem Versuchsergebnis geht hervor, daß die geringe Menge der bei dem gewählten Verdünnungsgrad neben Aluminium vorliegenden Weinsäure die Anwendung der in tartrathaltiger ammoniakalischer Lösung vorgenommenen Fällung des Aluminiums nicht erforderlich macht.

2. Die Essigsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetico tartarici.

Es wurde zunächst versucht, die Essigsäurebestimmung in der essig-weinsauren Tonerde nach demselben Verfahren vorzunehmen, wie es zur Azetatbestimmung im Liquor Aluminii acetici Verwendung fand. An Hand blinder Versuche, die an einer Azetatlösung bekannten Essigsäuregehalts mit und ohne Zusatz entsprechender Mengen Weinsäure vorgenommen wurden, war festzustellen, daß die Anwesenheit der Weinsäure im Azetat-Phosphorsäuregemisch die Analyse fehlerhaft beeinflußte. Die Gegenwart von Weinsäure verursachte stets das Auftreten zu hoher Essigsäurewerte.

Die Erklärung für diese Tatsache dürfte wohl in dem Umstand zu suchen sein, daß Phosphorsäure hoher Konzentration bei einer Temperatur, wie sie im Verlauf der Destillation unter Atmosphärendruck in Erscheinung tritt, auf gleichzeitig anwesende Weinsäure chemisch nicht ohne Einwirkung

ist. Weinsäure geht bekanntlich beim Erhitzen mit Phosphorsäure unter Austritt von Wasser und Kohlendioxyd nach der unten angegebenen Formel in Brenztraubensäure über:



Da diese Einwirkung der Phosphorsäure durch Temperatursteigerung beträchtlich erhöht wird, kann das Auftreten zu hoher Meßwerte bei den obigen Versuchen erklärt werden. Aus der Reaktionsgleichung kann geschlossen werden, daß die Messungsergebnisse bei Gegenwart von Weinsäure zu hoch ausfallen müssen, da abgespaltenes Kohlendioxyd von der vorgelegten Natronlauge absorbiert wird.

Um diesen Schwierigkeiten entgegenzutreten, wurde für die Essigsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetico tartarici die Destillation im Vakuum vorgenommen. Diese Maßnahme gestattet ein Arbeiten bei wesentlich tieferer Temperatur unter gleichzeitiger Zurückdrängung der Zersetzungserscheinungen.

Die Bestimmung der Essigsäure wurde in einer dem speziellen Zwecke der Vakuumdestillation angepaßten Apparatur durchgeführt. Bis auf einige Verbesserungen konstruktiver und experimenteller Art erfolgte die Zusammenstellung der Apparatur sowie die praktische Durchführung der Destillation nach der von E. Heusser[1]) gegebenen Vorschrift. Der Aufbau der Apparatur war folgender:

Der zur Aufnahme des Destillationsgutes dienende Rundkolben von 250 ccm Rauminhalt war mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen Öffnung eine mit schraubbarem Quetschhahn regulierbare Vakuumkapillare führte. Eine der Vakuumkapillare vorgeschaltete, mit etwa 30%iger Kalilauge beschickte Waschflasche, sollte die durch die Kapillare in die Apparatur einströmende Luft von Kohlendioxyd reinigen. Durch die zweite Bohrung führte ein Glasrohr, welches die Verbindung mit einem kleineren Rundkolben von 100 ccm Inhalt herstellte, in welchen das Glasrohr tief eintauchte. Diesem zweiten Rundkolben, welcher etwa bis

1) Chem. Ztg. **39**, 124 (1915).

zu $^2/_3$ seines Volumens mit Glasperlen von 3—4 mm Durchmesser angefüllt war, verband ein weiteres Glasrohr mit einem langgestreckten Liebigschen Kühler. Besagter Kolben sollte den Zweck erfüllen, etwaige im Laufe des Destillationsprozesses aus dem Destillationskolben mitgerissene Phosphorsäure zurückzuhalten. Durch eine dritte Bohrung des den 100 ccm-Kolben verschließenden Gummistopfens führte ein Glasrohr, das über einen mit regulierbarem Quetschhahn verschließbaren Druckschlauch mit einer weiteren Kohlendioxyd-Waschflasche in Verbindung stand. Die so getroffene Vorkehrung ermöglichte das Zustandekommen des Druckausgleichs der evakuierten Apparatur mit der atmosphärischen Luft unter Ausschluß des Kohlendioxyds der letzteren. Dem Kühler schloß sich ein zu diesem Zweck eigens konstruierter Vorstoß an, der bis auf den Grund des als Vorlage dienenden 500 ccm Saugkolbens reichte. Um einem eventuellen Zurücksteigen der in der Vorlage befindlichen n/10-NaOH in das Kühlerrohr vorzubeugen, wurde der Vorstoß mit einer etwa 150 ccm Rauminhalt besitzenden kugeligen Erweiterung versehen. Die Vorlage stand mit einem als Schutzgefäß dienenden Rundkolben von 100 ccm in Verbindung. Über einen Glashahn zum Abschließen der gesamten Apparatur konnte der Anschluß an die Wasserstrahlpumpe vorgenommen werden.

Vor Beginn der Destillation wurde die Apparatur zunächst evakuiert und hierauf in der schon erwähnten Weise mit CO_2-freier Luft gefüllt. Nach zustandegekommenem Druckausgleich erfolgte die Beschickung der Vorlage mit einer genau gemessenen Menge n/10-NaOH-Lösung im Überschuß. In den Destillierkolben wurden mittels einer Pipette 20 ccm der zu untersuchenden 25fach verdünnten essig-weinsauren Tonerdelösung, 30 ccm konzentrierte Phosphorsäure und noch etwa 10 ccm H_2O gebracht. Nach darauffolgendem allmählichen Evakuieren der Apparatur wurde der Inhalt des Destillierkolbens mittels Wasserbades zunächst auf etwa 40° und hierauf unter allmählicher Temperatursteigerung bis zu 46° erwärmt. Der ebenfalls in ein Wasserbad eintauchende, mit Glasperlen gefüllte Kolben erhielt eine Temperatur von 48°. Die nunmehr einsetzende Destillation der Essigsäure in die Vorlage wurde solange fortgesetzt, bis etwa 40 ccm Flüssigkeit überdestilliert waren. Nach Abschließen der Apparatur gegen die Saugpumpe und hernach vorgenommener Füllung des Apparates mit CO_2-freier Luft, erfolgte wiederum Beschickung des Destillierkolbens mit 30 ccm H_2O und darauffolgend erneute Destillation des Kolbeninhaltes im Vakuum. Der Destillationsprozeß wurde

ein drittes Mal wiederholt und darauf der Inhalt der Vorlage mittels n/10-Essigsäure gegen Phenolphthalein als Indikator titriert.

3. Die Weinsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetico tartarici.

Im Hinblick auf die mit Liquor Aluminii acetico tartarici vorzunehmenden Dialysierversuche galt es eine dem speziellen Zwecke der Weinsäurebestimmung in dieser Azetatlösung angepaßte Methode zu ermitteln.

Die Weinsäurebestimmung mittels Kaliumdichromat[1]).

Zunächst wurde eine Weinsäurebestimmungsmethode erprobt, die auf der quantitativen Oxydation durch saure, im Überschuß angewandte Dichromatlösung beruht. Das überschüssige Oxydationsmittel wird jodometrisch zurücktitriert.

Zur Feststellung des Genauigkeitsgrades dieser Methode wurden Weinsäurelösungen bekannten Gehalts mit und ohne vorherigem Essigsäure- bzw. Azetatzusatz analysiert. Dabei ergab sich folgendes: Je nach der Menge der zugesetzten Essigsäure fielen die Analysenwerte bis zu 10% zu hoch aus, ein sicheres Zeichen, daß die stark saure Dichromatlösung auch auf Essigsäure eingewirkt haben mußte. Da nun Liquor Aluminii acetico tartarici beträchtliche Mengen Essigsäure chemisch gebunden enthält, mußte von obigem Verfahren Abstand genommen werden.

Die kolorimetrische Weinsäurebestimmung mittels Natriummetavanadat.

Es wurde eine von P. Underhill[2]) angegebene kolorimetrische Weinsäurebestimmungsmethode auf ihre Brauchbarkeit hin untersucht. Dieses Verfahren gründet sich auf die Tatsache, daß essigsäurehaltige Natriummetavanadatlösung nach Zusatz von reiner Weinsäure oder Alkalitartraten eine von der vorhandenen Weinsäuremenge abhängige Farbvertiefung erfährt. Zur Überprüfung der Methode wurden ihre Genauigkeitsgrenzen festgelegt. Anstelle des vom Verfasser angegebenen Kolorimeters erfolgte die Durchführung der Messungen unter Verwendung des Pulfrich'schen Stufenphotometers. In einem

1) Ztschr. analyt. Chem. **67,** 16 (1925).

2) Journ. Pharmacol. exp. Therapeutics **43,** 359 (1931).

Bereich von 0,002—0,2 g Weinsäure pro Liter wurden 25 Konzentrationsstufen kolorimetrisch analysiert und das Ergebnis dieser Messungen in einer Eichkurve für das Stufenphotometer niedergelegt. Zur Aufnahme der Standardlösungen diente eine Küvette von 30,05 mm Länge.

Bei Verwendung reiner Weinsäure, sowie deren Alkalisalze konnte nach dieser Methode innerhalb eines Konzentrationsbereichs von ungefähr 0,002—0,01 g Weinsäure pro Liter eine Genauigkeit von etwa ± 5% erzielt werden. Im Bereich von 0,02—0,06 g Weinsäure betrug die Abweichung vom theoretischen Wert etwa ± 3%. Die relativ beste Übereinstimmung mit dem wahren Weinsäuregehalt ergab sich in den Konzentrationsgrenzen von 0,08—0,2 g pro Liter bei einem Fehler von ± 2%.

Kann diese Methode an sich schon keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben, so versagt sie bei der Weinsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetico tartarici vollständig; denn die Analysenwerte, welche sich unter Zugrundelegung der für reine Weinsäure und ihre Alkalisalze aufgestellten Photometereichkurve ergaben, waren völlig unbrauchbar.

Die Weinsäurebestimmung mit Kaliumpermanganat.

Da für unsere Zwecke weder die Dichromatmethode noch das kolorimetrische Verfahren zu gebrauchen waren, ergab sich die Notwendigkeit eine zur Weinsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetico tartarici wirklich geeignete Methode zu ermitteln. Ein für die Bestimmung von Oxysäuren allgemein verwendbares Verfahren,[1]) welches sich auf die Oxydation dieser organischen Säuren mit Permanganat gründet, erwies sich auch zur Ermittlung des Weinsäuregehalts im Liquor Aluminii acetico tartarici als recht brauchbar. Dem Umstand, daß Permanganat weder in saurem noch in alkalischem Medium auf Essigsäure einwirkt, kam dabei naturgemäß besondere Bedeutung zu.

Für die Durchführung der Bestimmung war die Beachtung der in der Literatur gegebenen Vorschrift von großer Wichtigkeit, wonach die Oxydation der Weinsäure in alkalischer Lösung zu erfolgen hat. Obwohl Weinsäure auch in saurer Lösung zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert wird, scheidet für die quantitative Bestimmung das Arbeiten in saurem Medium

1) J. M. Kolthoff: „Die Maßanalyse" II. Teil S. 356 (1930).

aus, der störenden Nebenreaktionen wegen, welche die Analyse fehlerhaft beeinflussen.

Die experimentellen Einzelheiten der Bestimmung waren folgende:

20 ccm der etwa n/10-Weinsäurelösung wurden mit 50 ccm n/10-Kaliumpermanganatlösung und 20 ccm 4 n-Natronlauge versetzt. Nachdem diese Mischung in einem Jodkolben etwa 24 Stunden verschlossen stehen gelassen worden war, erfolgte die Ansäuerung der Lösung mit 50 ccm 4 n-Schwefelsäure. Daraufhin schloß sich ein weiteres, 4 Stunden währendes, verschlossenes Stehen der Mischung an. Nach Ablauf dieser Zeitspanne wurde der Permanganatüberschuß jodometrisch zurücktitriert.

Vor Erprobung dieser Methode an der essig-weinsauren Tonerde, wurde sie auf Weinsäurelösungen bekannten Gehalts angewandt, denen teilweise entsprechende Mengen Essigsäure zugefügt worden waren. Auch Tartratlösungen, die neben Essigsäure Aluminiumsalz enthielten, wurden analysiert. Die Versuche ergaben, daß die Anwesenheit von Essigsäure die Genauigkeit des Verfahrens in keiner Weise beeinträchtigt. Im Falle der gleichzeitigen Anwesenheit von Essigsäure und Aluminium in der analysierten Weinsäurelösung ließen die angestellten blinden Versuche eine vor allem in alkalischer Lösung länger bemessene Einwirkungsdauer des Permanganats empfehlenswert erscheinen. Für diese Versuche, sowie alle späteren Weinsäurebestimmungen im Liquor Aluminii acetico tartarici wurde daher eine 48-stündige Einwirkung des Permanganats in alkalischer Lösung festgesetzt. Die Methode gestattete Weinsäure bei Gegenwart von Essigsäure und Aluminium mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,3% zu bestimmen. Die gegenseitige Abweichung mehrerer unter übereinstimmenden Bedingungen vorgenommener Parallelbestimmungen belief sich auf $\pm$ 0,1%.

Unter Einhalten bestimmter Vorschriften[1]) kann die Einwirkungsdauer des Permanganats ganz erheblich dadurch verkürzt werden, daß man in der Hitze arbeitet. Wenn die Anwendung dieser Modifizierung der Permanganatmethode auch Ergebnisse zeitigte, die mit den auf die erste Art gewonnenen weitgehend in Einklang standen, schien das Einhalten übereinstimmender Bedingungen eher durch die in der Kälte vorgenommene Bestimmung gewährleistet.

1) Jnd. and Engin. Chem. Anal. Ed. **2,** 273 (1930).

C. Messungsergebnisse.

a) Die Messung der Dialysiergeschwindigkeit von Liquor Aluminii acetici u. Liquor Aluminii acetico tartarici nach der Methode von Brintzinger.

Für die Untersuchung der dem Liquor Aluminii acetici bzw. Liquor Aluminii acetico tartarici zugrunde liegenden Salze ist es außerordentlich wichtig, neben dem analytischen Befund noch das Mokulargewicht der betreffenden Substanz zu kennen. Die üblichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung versagen hier jedoch vollständig. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, beweisen eine größere Anzahl von Forschern den komplexen Charakter des Liquors. Weiterhin ist bekannt, daß der hinsichtlich seiner Konstitution immer noch ungeklärte Komplex sehr stark der Hydrolyse unterworfen ist. Ohne Kenntnis des Molekulargewichts des fraglichen Komplexes oder seines Dissoziationsgrades ist es deshalb völlig unmöglich, aus der Siedepunktserhöhung bzw. der Gefrierpunktserniedrigung Schlüsse auf die Konstitution der zu untersuchenden Salze zu ziehen.

In Erkenntnis dieser Verhältnisse sahen wir uns deshalb bald nach einer unseren Zwecken eher gerecht werdenden Methode der Molekulargewichtsbestimmung um und fanden eine solche zunächst in der Ermittlung der Diffusionsgeschwindigkeit, die in neuerer Zeit von Janders und Mitarbeitern in weitem Maße zur Ermittlung des Molekulargewichts herangezogen wurde. Die Durchführung der in diesem Rahmen notwendigen Versuche scheiterte leider an der Kostspieligkeit der hierzu erforderlichen Apparatur, so daß sehr bald die Notwendigkeit bestand, ein im Prinzip gleiches, aber in der Ausführung billigeres Verfahren zu suchen.

Erste Versuche[1]), die Diffusionsgeschwindigkeit in Gelatineschichten, welche durch ein Mikrotom in dünne Scheiben zerlegt werden konnten, zu messen, führten zu Mißerfolg. Nachdem uns bald darauf die Erfolge, welche Brintzinger[2]) mit seiner Dialysiermethode erreichte, bekannt wurden, arbeiteten wir nach diesem Verfahren, dessen theoretische Grundlagen kurz erläutert werden sollen.

Die Vorgänge bei der Diffusion von Flüssigkeiten werden vom Fick'schen Gesetz beherrscht:

1) Privatmitteilung von Dr. O. Steeger.

2) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **168,** 145 (1927); **172,** 428 (1928); **184,** 99 (1929); **196,** 33 (1931).

$$dn = - D \cdot q \cdot \frac{dc}{dx} \cdot dt$$

In dieser Gleichung bedeuten dn die Anzahl Mole, welche in der Zeit dt die Schicht vom Querschnitt q bei einem Konzentrationsgefälle $\frac{dc}{dx}$ passieren. D stellt den Diffusionskoeffizienten dar.

Prinzipiell ermöglichen es Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit, Rückschlüsse auf die Molekulargröße zu ziehen. Läßt auch die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit eine auf strenge Gesetze zurückgehende Auswertung der Messungen zu, so ist die Ermittlung des Diffusionskoeffizienten trotzdem schwierig durchzuführen. Voraussetzung für das Gelingen der Versuche ist das Arbeiten in einem völlig erschütterungsfreien Raum, der auf einem tief in die Erde eingelassenen Betonsockel liegen muß. Die lange Dauer eines Versuches, die sich oft auf mehrere Wochen erstreckt, machen daneben das Verfahren noch sehr langwierig.

Es war nun ein glücklicher Gedanke von Brintzinger, an die Stelle der freien Diffusion, eine solche durch eine dünne Membran zu setzen. Bei Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln ist der zeitliche Verlauf der Dialysiergeschwindigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit weitgehend parallel. Nach dem Vorschlag von Brintzinger eignen sich als Membranen am besten Cellophan- bzw. Cuprophanfolien von ganz bestimmter Porenweite. Die Dialysiergeschwindigkeit befolgt dann mit ziemlicher Annäherung ein exponentielles Abklingungsgesetz von der Form:

$$c_t = c_o \cdot e^{- k \cdot t} \quad (1)$$

Hierin bedeuten c_o die Anfangskonzentration der zu dialysierenden Flüssigkeit, c_t die Konzentration der letzteren nach der Dialysierzeit t, e die Basis des natürlichen Logarithmensystems und k einen konstanten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Wert.

Die in der Gleichung enthaltene Konstante kann zwar noch nicht theoretisch gedeutet werden, läßt sich aber mit großer Genauigkeit experimentell bestimmen. Eine entsprechende

Umformung der Gleichung führt zu einer für die Berechnung des Molekulargewichts geeigneten Form

$$k_1 \cdot \sqrt{M_1} = k_2 \cdot \sqrt{M_2} \quad (2)$$

Hierin bedeuten M_1 und M_2 die Molekulargewichte, k_1 und k_2 die zugehörigen Dialysenkoeffizienten.

Damit ist die Grundlage für die Bestimmung des Molekulargewichts nach der Dialysiermethode von Brintzinger geschaffen.

Aus den experimentell ermittelten Werten der Konstanten k_1 und k_2 und dem bekannten Molekulargewicht M_2 des zur Eichung der Membran verwendeten Salzes läßt sich das unbekannte Molekulargewicht M_1 nach Gleichung 2 berechnen. Das so bestimmte Molekulargewicht kann sich von dem nach der kryoskopischen bzw. ebullioskopischen Methode ermittelten durch eine mitgeführte Wasserhülle unterscheiden.

Beschreibung des Dialysators.

Zur Aufnahme der Außenflüssigkeit diente ein Gefäß von rund 11 Liter Inhalt, das durch Wärmeisolationsmaterial gegen Temperaturschwankungen der Umgebung gut geschützt war. Die zu dialysierende Flüssigkeit kam in ein kleineres Gefäß, dessen Boden von der auswechselbaren Membran gebildet wurde. Eine mit dem Dialysierglas kombinierte Einstellvorrichtung gestattete es, Membran und Wasseroberfläche genau zur Berührung zu bringen. Zur Vermeidung von Konzentrationsunterschieden innerhalb der Innen- bzw. Außenflüssigkeit dienten zwei Rührer. Die Temperatur des Außenwassers wurde durch einen elektrischen Temperaturregler konstant gehalten. Endlich war für eine möglichst erschütterungsfreie Aufstellung der gesamten Apparatur Sorge getragen worden.

Die praktische Durchführung der Dialysen.

Sämtliche Dialysierversuche wurden unter genau übereinstimmenden Bedingungen vorgenommen. Die Temperatur von Innen- und Außenflüssigkeit betrug 20° C. Die der Dialyse unterworfene Flüssigkeitsmenge umfaßte jeweils 100 ccm, denen als Außenflüssigkeit 10,5 Liter destilliertes Wasser gegenüberstanden. Für die Membran fand das von der Firma Kalle und Co. in großer Gleichmäßigkeit in den Handel gebrachte Cellophan Nr. 400 Verwendung.

Die praktische Durchführung eines Dialysierversuches gestaltete sich folgendermaßen:

Das die Membran tragende Dialysiergefäß wurde mit Hilfe der Einstellschrauben so weit der Oberfläche der Außenflüssigkeit genähert, bis die Membran die Oberfläche eben berührte. Hierauf erfolgte das Einschalten des Rührwerks. Jetzt erst wurde mittels 100 ccm-Pipette die zu dialysierende Lösung eingefüllt und eine zur Messung der Dialysierzeit dienende Stoppuhr in Gang gesetzt. Meist erwies sich auch eine geringfügige Nachstellung der Einstellschrauben für die Membran als notwendig. Um die Dialyse zu beenden, wurde unter Verwendung eines Saughebers der Wasserspiegel der Außenflüssigkeit um einen geringen Betrag gesenkt, eine Maßnahme, die sich als die beste Methode der Diffusionsunterbrechung erwies, weil die dabei auftretenden Zeitverluste sich als sehr gering darstellen. Nach quantitativem Entleeren der Dialysenflüssigkeit in einen größeren Meßkolben erfolgte ihre Gehaltsbestimmung.

Erste Dialysenreihe.

Es wurde in der folgenden Versuchsreihe eine nach der Vorschrift des D. A. B. angefertigte essigsaure Tonerdelösung der Dialyse unterworfen. Die Analyse ergab die Werte:

Aluminium: 14,43 g/L
Essigsäure: 64,90 g/L

Zur Aluminium- und Essigsäurebestimmung dienten die bereits geschilderten Verfahren.

Es gelangten 6 hinsichtlich der Zeitdauer verschiedene Dialysen an Hand von je 100 ccm unverdünnter Lösung zur Durchführung. Nach beendeter Dialyse wurde die Innenflüssigkeit jeweils quantitativ in einen Meßkolben gespült und auf das Volumen von 500 ccm gebracht. 20 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit fanden zur Essigsäurebestimmung Verwendung. Die Ermittlung des Aluminiumsgehalts erfolgte an Hand von 25 ccm der 50fach verdünnten Innenflüssigkeit.

Die Konzentrationsunterschiede hinsichtlich Essigsäure und Aluminium, die sich bei den einzelnen Dialysen in der Innenflüssigkeit mit fortschreitender Dialysierzeit gegenüber der gleichen Menge unveränderter Lösung ausbildeten, sind in den Tabellen 4 und 5 angegeben.

Die Eichung der Membran.

Die Messung der Dialysiergeschwindigkeit des offizinellen Liquors liefert den Dialysenkoeffizienten k_1. Der für die Berechnung der Ergebnisse notwendige Wert von k_2 mußte einer zweiten Dialysenreihe entnommen werden, die wir mit Kaliumchloridlösung durchführten.

Um bezüglich der folgenden Dialysenreihe unter Bedingungen zu arbeiten, die mit denen der vorhergegangenen Versuchsreihe weitgehend in Einklang standen, wurde die molare Konzentration der Kaliumchloridlösung derjenigen des Aluminiums im Liquor Aluminii acetici angeglichen. Die essigsaure Tonerdelösung mit ihrem Gehalt von 14,43 g Aluminium pro Liter besaß die molare Konzentration $c = 0{,}535$. Es wurde daher eine annähernd 0,5 molare Kaliumchloridlösung mit einem Gehalt von 37,30 g Kaliumchlorid pro Liter verwendet.

Da bei Kaliumchlorid Kation und Anion die gleiche Dialysiergeschwindigkeit besitzen, kann man sich unter Verzicht auf die umständliche Kaliumbestimmung auf eine einfache Chlortitration beschränken.

Die mit 0,5 molarer Kaliumchloridlösung durchgeführte Versuchsreihe umfaßte 4 Dialysen, deren Ergebnisse in Tabelle 6 niedergelegt sind.

Zweite Dialysenreihe.

Der zweiten Dialysenreihe lag ebenfalls eine nach Vorschrift des D.A.B. frisch hergestellte essigsaure Tonerdelösung zugrunde. Die Gehaltsbestimmung ergab folgende Zusammensetzung:

Aluminium: 14,06 g/L
Essigsäure: 65,31 g/L

Die Versuchsreihe umfaßte 5 Dialysen von jeweils verschiedener Zeitdauer. Die Durchführung der Messungen erfolgte unter Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen, wie sie bereits für die erste Dialysenreihe galten.

Die Zusammenfassung der Meßwerte enthalten die Tabellen 8 und 9.

Dritte Dialysenreihe.

Zum Schlusse wurde in ganz analoger Weise noch der Liquor Aluminii acetico tartarici dialysiert, welcher entsprechend seiner höheren Konzentration auf das 5fache verdünnt werden

mußte. Nach Beendigung der Dialyse erfolgte Verdünnung der Innenflüssigkeit auf 500 ccm. 5 ccm dieser Lösung dienten zur Weinsäurebestimmung nach der Permanganatmethode. Aluminium und Essigsäure wurden in der oben erwähnten Weise bestimmt. Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 11 bis 13 zusammengefaßt.

Die Eichung der zu den Dialysierversuchen mit essigweinsaurer Tonerdelösung verwendeten neuen Membran [1]) wurde unter Beachtung der gleichen Gesichtspunkte durchgeführt, die schon für die früheren Versuche maßgebend waren. Tabelle 14 enthält die diesbezüglichen Werte.

b) Die Bestimmung der Überführungszahlen.

Um einen tieferen Einblick in die Konstitutionsverhältnisse von Aluminiumazetaten zu gewinnen, wurden im Laufe der Untersuchungen die Überführungszahlen von Aluminiumazetaten gemessen. Da es sich im Rahmen unserer Arbeit als wünschenswert erwies, durch Heranziehung ähnlich gebauter Azetate (Chromi- und Ferribiazetat), deren Konstitution bereits geklärt ist, Vergleiche anzustellen, wurde die Überführungszahlbestimmung auch auf diese Salze ausgedehnt.

Unter der Überführungszahl des Anions (oder Kations) einer Elektrolytlösung versteht man das Verhältnis der Beweglichkeit des Anions (oder Kations) zur Summe der Beweglichkeiten von Anion plus Kation. Bedeuten n_a die Überführungszahl des Anions, n_k die des Kations, v die Beweglichkeit des Anions und u die des Kations, so gelten die Beziehungen:

$$n_a = \frac{v}{u+v} \qquad n_k = \frac{u}{u+v}$$

n_a und n_k erweisen sich somit als die Bruchteile der Elektrizitätsmenge, die von den Ionen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes transportiert werden.

Bestimmung der Überführungszahl nach der Methode von Hittorf.

Die experimentelle Bestimmung der Überführungszahl nach der Methode von Hittorf fußt auf der Ermittlung der Konzentrationsänderungen, die Elektrolytlösungen bei Stromdurch-

1) Die gleiche Membran fand für die zweite Versuchsreihe mit Liquor Aluminii acetici Verwendung.

gang in der Nähe der Elektroden erleiden. Eine größere Anzahl von Methoden, welche diese Konzentrationsverschiebungen zu messen gestatten, sind im Laufe der Zeit ausgearbeitet worden. Zur einwandfreien Bestimmung der Konzentrationsänderung muß die gesamte Elektrolytlösung nach Beendigung der Elektrolyse in den Kathoden-, Anoden- und Mittelraum zerlegt werden können. Ist die Trennung durchgeführt, so ergibt sich die Überführungszahl des Anions aus der Beziehung:

$$n_a = \frac{\text{Konzentrationsabnahme im Kathodenraum} \times 96490}{\text{durchgegangene Elektrizitätsmenge}}$$

die des Kations:

$$n_k = \frac{\text{Konzentrationsabnahme im Anodenraum} \times 96490}{\text{durchgegangene Elektrizitätsmenge}}$$

Beschreibung der für die Überführungszahlbestimmungen verwendeten Apparatur.

Beim Aufbau des Apparates wurde besonderer Wert darauf gelegt, enge Röhren oder Glashähne, die zur Entstehung von Konvektionsströmen hätten führen können, zu vermeiden. Zwei im unteren Drittel verjüngte halbschenkelig gebogene Glasröhren stellten den Anoden- und Kathodenraum dar. Der Mittelraum wurde durch ein U-Rohr gebildet, dessen halbkreisförmig abgebogene Enden durch kurze Schlauchstücke mit den beiden Elektrodenräumen verbunden werden konnten. Zwei Schraubquetschhähne gestatteten eine mühelose Trennung der Elektrolytflüssigkeit nach Beendigung des Versuches. Da bei der Elektrolyse der Azetatlösungen an der Kathode sowie an der Anode Gasentwicklung zu beobachten war, wurden beide Elektroden im oberen Teil des Apparates angeordnet, um eine Vermischung der Flüssigkeit durch die aufsteigenden Gasbläschen zu vermeiden Als Anode diente ein Platinblech von etwa 2 cm Länge und 1 cm Breite, das an einem in ein Glasröhrchen eingeschmolzenen Platindraht angeschweißt war. Das Glasröhrchen war über der Einschmelzstelle des Platindrahts mit Quecksilber gefüllt, zwecks Herstellung eines einwandfreien Kontakts mit dem elektrischen Leitungsdraht. Als Kathode diente Quecksilber, das sich in einem Glasröhrchen befand, dessen unteres halbkreisförmig nach oben gebogenes Ende eine trichterförmige Erweiterung von 1,5 cm Durchmesser trug.

Die Durchführung eines Überführungsversuchs gestaltete sich folgendermaßen:

Der Apparat wurde zunächst mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und nach Einsetzen der beiden Elektroden in ein Wasserbad konstanter Temperatur (18°) eingesenkt. In den Stromkreis wurde ein Milliamperemeter und ein Jodtitrationscoulombmeter eingeschaltet. Die Messung unbekannter Elektrizitätsmengen mit Hilfe des letzteren gründet sich auf die Tatsache, daß angesäuerte Kaliumjodidlösung bei Stromdurchgang eine Zersetzung erleidet, wobei an der Anode Jodausscheidung erfolgt. Die freigemachte Jodmenge ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional und kann mit Natriumthiosulfatlösung maßanalytisch bestimmt werden.

Das Coulombmeter bestand aus einem etwa 20 cm langen und 2,5 cm weiten cylindrischen Glasgefäß sowie aus den beiden Elektroden. Als Anode diente ein etwa 3 cm langer Platindraht von 1 mm Durchmesser, der in ein Glasrohr eingeschmolzen und kurz unter der Einschmelzstelle senkrecht nach oben abgebogen war. Die Kathode bestand aus einem Platinblech von 1,5 qcm Fläche, das an einem Platindraht angeschweißt war.

Unmittelbar vor Verwendung wurde das Coulombmetergefäß mit etwa 64 ccm konzentrierter, mit Salzsäure angesäuerter Kaliumjodidlösung beschickt und diese hierauf mit etwa 24 ccm 4n-Salzsäure überschichtet. Dies geschah in der Weise, daß die Salzsäure mittels Pipette vorsichtig auf eine auf der Kaliumjodidlösung schwimmende Korkscheibe gegeben wurde, eine Maßnahme, welche die Ausbildung scharfer Trennungsflächen zwischen der Kaliumjodidlösung und der Salzsäure gewährleistete. Nun erfolgte die vorsichtige Einführung der Anode bis fast an das untere Ende des die Kaliumjodidlösung enthaltenden Gefäßes, während die Kathode in die überstehende 4 n-Salzsäure gebracht wurde.

Durch Wahl einer geeigneten Spannung wurde nun eine Stromstärke von jeweils 10—15 Milliampere eingestellt und die im Überführungsapparat befindliche Lösung auf die Dauer von mehreren Stunden der Elektrolyse unterworfen. Nach Abschalten des Stromes erfolgte die Absperrung von Anoden- und Kathodenraum gegen den Mittelraum mit Hilfe der beiden Schraubquetschhähne. Hierauf wurde die gesamte im Coulombmeter befindliche Flüssigkeitsmenge in einen Titrierkolben entleert und die maßanalytische Bestimmung der vom elektrischen Strom ausgeschiedenen Jodmenge mit n/10-Natriumthiosulfatlösung vorgenommen. 1 ccm n/10-Thiosulfat = 9,649 Coulombs.

Zur Feststellung der entstandenen Konzentrationsveränderungen wurde die den Elektrodengefäßen entnommene Flüssig-

keit genau abgewogen und darnach ein entsprechender Bruchteil derselben analysiert.

Die Überführungszahlbestimmungen erstreckten sich auf folgende Azetatlösungen:

1. Offizinelle essigsaure Tonerdelösung,
2. offizinelle essig-weinsaure Tonerdelösung,
3. Ferribiazetatlösung,
4. Chromibiazetatlösung.

Die essigsaure und die essig-weinsaure Tonerdelösung wurden nach den im D. A. B. gegebenen Vorschriften hergestellt.

Das Ausgangsprodukt zur Darstellung von Ferribiazetat[1]) bildete frisch gefälltes Ferrihydroxyd, das in heißem 95%igen Eisessig gelöst wurde. Durch mehrtägiges Stehen der Lösung über konzentrierter Schwefelsäure wurde die Bildung von Ferrimonoazetat[2]) in kristalliner Form eingeleitet. Eine in der Hitze gesättigte Lösung des letzteren in Eisessig lieferte nach langsamem bei 130° erfolgenden Abdestillieren der Essigsäure Ferribiazetat.

Es wurde zunächst versucht, Chromibiazetat auf dem Wege über Bichromatazetat darzustellen. Dabei wurde jedoch die Feststellung gemacht, daß die von Weinland gegebene Herstellungsvorschrift für Bichromatazetat, wonach dieses durch Einwirkung von Chromsäureanhydrid auf Eisessig erhalten wird, nicht zum Ziele führte. Diese Tatsache, auf welche schon A. Werner hinwies, erklärt Weinland durch das Fehlen reduzierender Bestandteile in reinem Eisessig. Er verwendet deshalb weniger reinen Weinessig, dessen Gehalt an reduzierenden Stoffen die Reaktion einleiten soll. Da es nun auch nach vorherigem Zusatz reduzierender Substanzen nicht gelang, Eisessig mit Chromsäureanhydrid zur Reaktion zu bringen, erfolgte die Herstellung von Chromibiazetat[3]) über Chromatazetat als Zwischenprodukt. Die Darstellung des Chromatazetates geschah in der Weise, daß in die annähernd gesättigte Lösung von nahezu wasserfreiem Chromihydroxyd in Eisessig die zur Bildung des Chromatazetates erforderliche Menge Chromsäureanhydrid eingetragen wurde. Nachdem letzteres vollständig in Lösung gegangen war, schied sich kurz darauf fast die gesamte Menge gebildeten Chromatazetates unter Wärmeentwicklung und Aufwallen der Lösung in kristalliner Form aus dieser ab. Zwecks weiterer Verarbeitung zu

1) Ztschr. anorgan. allg. Chem. **66,** 157 (1910).
2) Ber. dtsch. chem. Ges. **42,** III 3888 (1909).
3) Ber. dtsch. chem. Ges. **41,** II 3242 (1908).

Chromibiazetat gelangte auf die konzentrierte wäßrige Lösung von Chromatazetat etwas mehr als die berechnete Menge Bleiazetat zur Einwirkung, wobei Chromibiazetat in Lösung gebildet und das gesamte Chromat als Bleichromat abgeschieden wurde. Die Entfernung des noch in Lösung befindlichen Bleis erfolgte nach dem Abfiltrieren vom Bleichromat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Überschüssiger Schwefelwasserstoff und Essigsäure wurden durch Eindampfen auf dem Wasserbad entfernt.

Die quantitative Bestimmung von Ferri- und Chromibiazetat wurde unter Beachtung folgender Gesichtspunkte durchgeführt:

Zur Essigsäurebestimmung in beiden Salzen fand die Vakuumdestillationsmethode Verwendung. Die Eisenbestimmung im Ferribiazetat erfolgte auf jodometrischem Wege durch Zusatz von Kaliumjodid zu der mit Salzsäure versetzten Ferrisalzlösung und nachfolgende maßanalytische Bestimmung des freigemachten Jods.

Die Chrombestimmung[1]) im Chromibiazetat wurde in der Weise vorgenommen, daß zunächst nach Zusatz von Wasserstoffperoxyd und Natronlauge zur Analysenflüssigkeit die Oxydation des dreiwertigen Chroms zu Chromat in der Siedehitze erfolgte. Nachdem das überschüssige Wasserstoffperoxyd durch Kochen mit Nickelnitratlösung katalytisch zerstört worden war, fand die Bestimmung des gebildeten Chromats auf jodometrischem Wege statt. Da nun Chromat auf Essigsäure einwirkt, mußte bei der Chrombestimmung im Chromibiazetat diesem Umstand Rechnung getragen werden. Dies geschah einerseits durch Zusatz einer so großen Menge von Wasserstoffperoxyd, daß auch die vorhandene Essigsäure vollständig oxydiert wurde, andererseits durch eine länger bemessene Zeitdauer des Erhitzens der Analysenflüssigkeit. Unter Beachtung dieser Gesichtspunkte konnte trotz Anwesenheit der Essigsäure eine Genauigkeit von $\pm$ 0,2% erzielt werden.

Zur Bestimmung der Überführungszahlen wurden hinsichtlich ihres Metallgehalts annähernd äquivalente Lösungen der 4 Azetate hergestellt. Als Bezugslösung diente dabei Liquor Aluminii acetici.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung des durch Analyse ermittelten Metall- bezw. Essigsäuregehalts dieser Azetatlösungen.

1) Ztschr. analyt. Chem. **80,** 5 (1930).

Tabelle 3

Azetat	Metallgehalt g/L	Metall-Äquivalente p. Ltr.	Essigsäuregehalt g/L	Essigsäure-Äquivalente p. Ltr.	Weinsäuregehalt g/L	Weinsäure-Äquivalente p. Ltr.
Liquor Aluminii acetici	14,56	1,620	65,91	1,098	— —	— —
Liquor Aluminii acetico tartarici (1 : 5)	15,96	1,755	52,23	0,8701	39,68	0,5289
Ferribiazetatlösung	30,04	1,614	87,02	1,450	— —	— —
Chromibiazetatlösung	28,05	1,618	83,85	1,397	— —	— —

Da die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen von Wichtigkeit war, beschränkte sich deren Bestimmung nicht nur auf obige 4 Standardlösungen, sondern sie wurde auch auf die 2-, 3- und 5fach verdünnten Lösungen ausgedehnt.

Die bei den Überführungszahlbestimmungen erhaltenen Werte der jeweiligen Konzentrations- bzw. Äquivalentabnahme im Anoden- und Kathodenraum wurden durchweg auf 200 Cou-

lomb, d. h. 0,002073 Stromäquivalente umgerechnet und in den Tabellen 16—19 wiedergegeben.

c. Die Bestimmung des Hydrolysengrades wäßriger Azetatlösungen mit Hilfe von Oberflächenspannungsmessungen.

Der Hydrolysengrad H einer Azetatlösung ist gegeben durch das Verhältnis der Konzentration der freien Essigsäure zur Gesamtkonzentration des betreffenden Azetates:

$$H = \frac{\text{Konzentration der freien Essigsäure}}{\text{Gesamtkonzentration des Azetates}}$$

Der Vorschlag, Oberflächenspannungsmessungen zur Bestimmung des Hydrolysengrades wäßriger Azetatlösungen heranzuziehen, wurde von O. Steeger[1]) gemacht und fußt auf folgender Überlegung: Es gibt kapillaraktive und kapillarinaktive Stoffe. Die ersteren erniedrigen die Oberflächenspannung des Wassers um ein Bedeutendes. Zu ihnen gehören vor allem die freien Fettsäuren, also auch die Essigsäure. Die anderen erhöhen die Oberflächenspannung des Wassers um einen ganz geringen Betrag, den man vernachlässigen kann. Die meisten Stoffe und fast alle Ionen sind kapillarinaktiv. Man kann also nach Herstellung einer Eichkurve aus der Erniedrigung der Oberflächenspannung der Azetatlösung gegenüber derjenigen des reinen Wassers die Konzentration der freien Essigsäure bestimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Azetationen kapillarinaktiv sind. Nach der oben angegebenen Formel ist der Hydrolysengrad bekannt, sobald man durch eine Analyse die gesamte Azetatkonzentration und durch Oberflächenspannungsmessung die freie Essigsäure bestimmt hat. Der Vorzug dieser Methode liegt darin, daß sie die Messung des Hydrolysengrades gestattet, ohne dabei das Hydrolysengleichgewicht zu verschieben.

Ausführung der Messungen.

Zur praktischen Ausführung der Versuche, die nach der Methode des maximalen Blasendrucks durchgeführt wurden, diente ein Präzissionskapillarimeter[2]) nach Cassel. Die Mes-

1) O. Steeger: „Neuere Untersuchungen über die Konstitution der Aluminiumazetatlösung", Vortrag in Abteilung 6 der Naturforschertagung 1936 in Dresden.

2) Für die Überlassung der Apparatur möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. E. Lange meinen besten Dank aussprechen.

sungen erstreckten sich auch in diesem Fall auf den Liquor Aluminii acetici, den Liquor Aluminii acetico tartarici, sowie auf Chromi- und Ferribiazetatlösung. Die Versuchstemperatur betrug 18° C. Es wurden ferner die Oberflächenspannungswerte von Essigsäure innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 0,05—1,1 Mol/L bei der nämlichen Temperatur ermittelt. Eine Zusammenstellung der gefundenen Werte für die Oberflächenspannung sowie der errechneten Hydrolysengrade findet sich in den Tabellen 20—24.

D. Die kritische Wertung der Messungsergebnisse.

Bei einer kritischen Wertung des gewonnenen Tatsachenmaterials kommt den durchgeführten Messungen eine durchaus verschiedene Bedeutung zu. Zunächst seien die Ergebnisse diskutiert, die bei den nach der Methode von Brintzinger durchgeführten Dialysierversuchen erhalten wurden.

Eine ähnliche, zeitlich mit der unseren zusammenfallende Untersuchung wurde von C. Rohmann[1]) durchgeführt. Im Gegensatz zu unseren Messungen nahm er die Dialyse in Gegenwart von Essigsäure vor. Dieser Zusatz eines Elektrolyten mit gleichem Anion bzw. Kation zur Dialysenaußenflüssigkeit wird von Brintzinger prinzipiell vorgeschrieben. Im Verlauf der Dialyse in Erscheinung tretende elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen Innen- und Außenflüssigkeit rechtfertigen diese Maßnahme. Dem Versuche, die Dialyse von essigsaurer Tonerdelösung unter Beachtung obiger Gesichtspunkte vorzunehmen, treten jedoch ganz besondere Schwierigkeiten entgegen. Zusatz eines geeigneten Fremdelektrolyten, etwa Natriumazetat, bringt den Liquor über kurz oder lang zum Gelatinieren. Selbst wenn die eigentliche Erstarrung noch nicht eingetreten sein sollte, werden doch die Dialysenergebnisse durch die jeder Erstarrung vorangehende Molekülanhäufung stark beeinträchtigt. Essigsäurezusatz, wie er von Rohmann verwendet wurde, kann aber große Veränderungen des Aluminiumazetates bewirken. Das Deutsche Arzneibuch verlangt aber ein ganz bestimmtes Verhältnis Aluminium zu Essigsäure. Es soll in der offizinellen essigsauren Tonerdelösung ein ausgesprochenes $^2/_3$-Azetat vorliegen. Zusatz von Essigsäure kann dieses basische Salz, das komplex angenommen wird, leicht verändern. Wir verzichteten deshalb bei unseren Versuchen auf jeglichen Fremdzusatz und nahmen

1) Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **275**, 541 (1937).

lieber dafür eine geringere Genauigkeit in Kauf. Weiterhin beschränkten wir uns nicht auf die Bestimmung der Dialysiergeschwindigkeit eines einzigen Ions. In der essigsauren Tonerde wurden die entsprechenden Koeffizienten von Aluminium und Essigsäure, beim Liquor Aluminii acetico tartarici die von Aluminium, Essigsäure und Weinsäure ermittelt.

Zunächst fällt bei der Beurteilung der Werte der verschiedenen Koeffizienten der zugehörigen Molekulargewichte ein ausgesprochener Gang mit der Dialysierzeit auf. Über das natürliche und gesetzmäßig bedingte Abklingen der Dialysiergeschwindigkeit hinaus geht die Diffusion mit fortschreitender Zeitdauer immer langsamer und schwieriger vonstatten. Es erscheint so, daß sich der ganze Dialysenverlauf über verschiedene Zwischenstufen abrollt. Man kann ohne weiteres eine verhältnismäßig starke Dissoziation und Hydrolyse des Aluminiumazetates im Liquor annehmen. Vom Standpunkt der Dialyse betrachtet, stellen diese Vorgänge eine Verkleinerung des ursprünglichen Moleküles dar und erleichtern deshalb in hohem Maße die Diffusionsgeschwindigkeit verschiedener Bruchstücke. Es werden die kleinsten Teile zuerst durch die Membran wandern, denen mit zunehmender Zeitdauer immer größere Teilchen folgen müssen. Die Dialysiergeschwindigkeit muß sehr stark sinken, die Geschwindigkeitskoeffizienten müssen kleiner, die Molekulargewichte größer werden. Es ist auffallend, daß diese Änderungen besonders stark bei Aluminium, weniger bei der Essigsäure des offizinellen Liquors auftreten. So findet man für die Essigsäure bei der kurzen Dialysierzeit von 16 Minuten ein Molekulargewicht von 3300, dem bei einer Dialysierdauer von 120 Minuten ein solches von 5660 gegenübersteht. Für das Aluminium dagegen ermittelten sich die zugehörigen Werte von 6020 (16 Min.) bis 33190 (120 Min.). Im Liquor Aluminii acetico tartarici findet eine Veränderung der Molekulargewichte, bezogen auf Aluminium, Essigsäure und Weinsäure innerhalb der Fehlerquellen überhaupt nicht mehr statt. Die Konstanz der Werte beim Liquor Aluminii acetico tartarici ist aus der Beständigkeit des durch die Weinsäure gebildeten Komplexes leicht zu erklären. Die außerordentlich hohen Molekulargewichte können nur gedeutet werden durch die Annahme einer starken Hydratationshülle der betreffenden Ionen. Ganz abnorm sind die Werte für Aluminium und Weinsäure beim Liquor Aluminii acetico tartarici. Trotz der großen Konstanz erreichen die Molekulargewichte die Größen von 27400—29700 beim Aluminium und 38600—44500 bei der Weinsäure. Da es einwand-

frei feststeht, daß in der essig-weinsauren Tonerdelösung keinerlei kolloide Teilchen vorliegen, können diese hohen Werte nur durch eine Wasserhülle bedingt sein. Es ist also auch der Schluß nicht zulässig, das starke Abklingen der Dialysiergeschwindigkeit des offizinellen Liquors sei durch kolloide Teilchen im Liquor bedingt. Die Tatsache, daß bei der Dialyse die leichter bewegliche Essigsäure dem Aluminium voraneilt, kann man leicht an den Eigenschaften der Innenflüssigkeit nach Beendigung des Dialysierversuches erkennen. Der zurückbleibende Rest ist jetzt essigsäureärmer geworden und kommt bei kurzer Dialysierdauer nach einigen Tagen zur Trübung, bei langer Dialysierdauer zum Gelatinieren.

Einem Molekulargewicht von 3300—5660 der Essigsäure im Liquor Aluminii acetici entspricht im Liquor Aluminii acetico tartarici eine Größe von 2280—2530. Das Molekulargewicht ist also im letzteren Falle kleiner geworden. Wir führen diese Erscheinung auf die verschieden starke Beteiligung der Essigsäure am komplexen Charakter der beiden Salze zurück. Während im reinen Azetat die Essigsäure neben Aluminium der einzige Träger des komplexen Aufbaus ist, wird diese Rolle beim Liquor Aluminii acetico tartarici weitgehend von der Weinsäure übernommen werden. Daraus ergibt sich die Gegenwart größerer Mengen freier Essigsäureionen beim weinsauren Salz. Diese freien Ionen können rascher diffundieren als ein Komplex mit großem Volumen und führen somit bei der Berechnung des Molekulargewichts nach dieser Methode zu einer kleineren Größe. Im Liquor Aluminii acetici ist von vornherein ein großer Teil der Essigsäure fest an das Aluminium gebunden und muß deshalb bei den Dialysierversuchen ein Molekulargewicht ergeben, dessen Wert stark vom Molekulargewicht des gesamten Komplexes beeinflußt wird. Auch das Ansteigen der Werte bei der Essigsäure im reinen Liquor von 3300—5660 ist darauf zurückzuführen. Nach längerer Dialysierdauer ist die hydrolytisch abgespaltene Essigsäure weitgehend durch die Membran diffundiert, sodaß im wesentlichen nur noch komplex an das Aluminium gebundene Essigsäure diffundieren kann. Läßt die Zuname des Molekulargewichts beim Aluminium bei wachsender Dialysierzeit noch verschiedene Deutungen zu, so ist das bei den Werten der Essigsäure nicht mehr der Fall. Vergrößerung des Molekulargewichts durch Kolloidbildung ist ja bei der Essigsäure ausgeschlossen, sodaß gerade für dieses Anwachsen kaum eine einleuchtendere Erklärung gegeben werden kann als die Annahme komplexer Essigsäurebindung.

Die weiterhin an Hand der wäßrigen Lösungen von Aluminium-, Eisen- und Chromazetat durchgeführten Oberflächenspannungsmessungen hatten die Ermittlung des Hydrolysengrades dieser Lösungen zum Ziele. Prinzip und Theorie der Messungen sind bereits erläutert. An dieser Stelle sollen lediglich noch einige Hinweise auf die Genauigkeit der Methode bei verschiedenen Azetatkonzentrationen erfolgen.

Das Verfahren liefert bei höheren Konzentrationen durchwegs genaue und gut brauchbare Werte. Vollkommen anders geartet liegen die Verhältnisse bei stark verdünnten Lösungen. Da die Oberflächenspannung ein Kriterium für den Hydrolysengrad der Azetatlösungen darstellt, die Hydrolyse aber gerade mit wachsender Verdünnung eine beträchtliche Zunahme erfährt, kommt den bei größeren Verdünnungsgraden angestellten Messungen besondere Bedeutung zu. Um einer Überschätzung der Genauigkeit der Untersuchungsmethode vorzubeugen, wurde darauf verzichtet, den gefundenen Hydrolysengrad in einer Kurve darzustellen. Wir sind unter der Annahme, die gesamte Fehlersumme bei der Messung betrage $\pm$ 0,3 Dyn/cm, folgendermaßen vorgegangen: Es wurden die Grenzen der möglichen hydrolytischen Spaltung nach oben und unten auf Koordinatenpapier aufgetragen. Der von den beiden so gewonnenen Kurven begrenzte Flächeninhalt stellt die Gesamtheit der möglichen Hydrolysenwerte dar. Die Zusammenstellung der unter Zugrundelegung der gemessenen Oberflächenspannungswerte ermittelten Hydrolysengrade findet sich in den Tabellen 21—24. Bei der kritischen Sichtung des gefundenen Materials weisen wir noch einmal auf die Unzuverlässigkeit der Methode im Gebiete höherer Verdünnungen hin.

Einen etwas tieferen Einblick in die Konstitutionsverhältnisse des Aluminiumazetates erhält man unter Heranziehung der Ergebnisse, welche die Bestimmung der Überführungszahlen lieferten. Die theoretischen Grundlagen des Verfahrens und die Meßtechnik wurden bereits erläutert. Wie man aus dem niedergelegten Tabellenmaterial ersehen kann, erhielten wir bei allen Messungen Überführungszahlen, deren Summe zumindest bei höheren Konzentrationen niemals die Zahl 1 ergab. Bei Ferri- und Chromibiazetat sowie bei essig-weinsaurer Tonerde erklärt sich diese Tatsache aus dem komplexen Charakter dieser Salze, der ja längst bekannt und bewiesen ist. Für das im Liquor Aluminii acetici enthaltene Aluminiumazetat ist nun ebenfalls ein einwandfreies experimentelles Kriterium geschaffen worden, welches die komplexe Natur dieses Aluminiumazetates

festlegt. Verfolgt man die Veränderungen der Überführungszahlen mit zunehmender Verdünnung, so erkennt man leicht, daß diese sehr rasch der Summe 1 zustreben. Mit anderen Worten: Im Aluminiumazetat haben wir einen sehr unbeständigen Komplex vor uns, der leicht und rasch zerfallen kann. Schon in der Verdünnung 1 : 5, bezogen auf den offizinellen Liquor, dürfte die praktische Konzentration des komplexen Ions sehr nahe bei Null liegen. Die Ferri- und Chromiazetate zeigen diese Annäherung an die Summe 1 nicht, entsprechend ihrem beständigeren komplexen Charakter. Diese Ergebnisse stehen durchaus im Einklang mit den Befunden der Oberflächenspannungsmessungen. Auch hier erwies sich das Aluminiumazetat als ein Salz mit abweichendem Verhalten.

Steht nun der komplexe Charakter des Aluminiumazetates fest und ist es weiterhin möglich, Aussagen über die Beständigkeit des Komplexes zu machen, welcher in der Verdünnung 1 : 5 schon praktisch vollständig verschwunden ist, so erscheint es doch sehr schwer, den inneren Bau des komplizierten Moleküls mit absoluter Sicherheit zu ermitteln. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit aus der Größe der Überführungszahlen die entsprechenden Molekulargewichte rechnerisch zu ermitteln. Wir stießen jedoch bei dem Versuch einer derartigen Ausdeutung auf große Schwierigkeiten und müssen uns daher damit begnügen, die Methode zu erklären, mit der wir ans Ziel zu gelangen hofften.

Beim Chromibiazetat gelangt man zum Ziele, wenn für die bei der Berechnung der Überführungszahlen auftretende Äquivalentkonzentration nicht ein Äquivalentgewicht von $\frac{Cr}{3}$ sondern das der komplexen Base eingesetzt wird. Es ist uns gelungen, die Summe der Überführungszahlen auf diese Weise innerhalb der Meßfehler und gültig für alle Konzentrationen der Zahl 1 zu nähern. Wenn derselbe Weg bei Eisen- und Aluminiumazetat nicht zum Ziele führte, so ist dafür der unbeständige Charakter der Komplexe verantwortlich zu machen. Hinsichtlich der letztgenannten Salze tritt bereits in größeren Konzentrationen ein starker Zerfall des Komplexes ein, sodaß sich am Stromtransport neben den rein komplexen noch einfachere Ionen beteiligen. Will man in diesem Fall den rechnerischen Ansatz ermitteln, so muß der Zerfallsgrad des komplexen Salzes sowie die Beweglichkeit aller in Frage kommenden Ionen bekannt sein. Wie schon erwähnt, ist die Berechnung

bis jetzt noch nicht gelungen und muß deshalb einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben.

Zum Schlusse seien noch kurz Zweck und Bedeutung der ultraviolettspektrographischen Messungen erläutert. In der Dissertation von H. Herrmann [1]) wurde die Herstellung einer größeren Anzahl fester, teilweise kristalliner Aluminiumazetate beschrieben. Damit ist die Möglichkeit einer Röntgenanalyse dieser Azetate in den Bereich der Möglichkeit gerückt, vorausgesetzt, daß ihre wäßrigen Lösungen dem Liquor Aluminii acetici gleichartig sind. Ultraviolettspektrographische Messungen, deren Ergebnisse in der Tabelle 25 niedergelegt sind, ergaben eine derart weitgehende Übereinstimmung, daß an der Identität beider Lösungen nicht mehr zu zweifeln ist.

E. Tabellen.

a) Die Ergebnisse der Dialyse vom Liquor Aluminii acetici und Liquor Aluminii acetico tartarici.

Tabellen 4—15.

I. Liquor Aluminii acetici.

Erste Versuchsreihe.

Tabelle 4

Dialysenwerte für Essigsäure:

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-NaOH für 20 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Essigsäuregehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Essigsäure
0	43,30	6,498	1,0823
16	41,84	6,279	1,0460
30	40,60	6,093	1,0150
45	39,34	5,904	0,9835
60	38,40	5,763	0,9600
90	36,70	5,508	0,9175
120	35,60	5,343	0,8900

1) Dissertation, Erlangen 1938.

Tabelle 5

Dialysenwerte für Aluminium

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$KBrO_3$ für 25 ccm der 50fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Aluminiumgehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Essigsäure
0	32,11	1,443	0,5350
16	31,30	1,407	0,5217
30	30,92	1,390	0,5154
45	30,61	1,376	0,5102
60	30,32	1,363	0,5054
90	29,88	1,343	0,4980
120	29,61	1,331	0,4935

Tabelle 6

Dialysenwerte für Kaliumchlorid

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$AgNO_3$ für 50 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Aluminiumgehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Kaliumchlorid
0	50,04	3,730	0,5003
15	40,30	3,005	0,4030
30	32,66	2,435	0,3266
45	26,47	1,973	0,2647
60	21,57	1,608	0,2157

Tabelle 7

Zusammenstellung der Dialysenkoeffizienten und der zugehörigen Molekulargewichte für die erste Versuchsreihe.

Salzkomponente, deren Konzentrationsänderung gemessen wurde	Dialysierzeit Minuten	Dialysenkoeffizienten	zugehörige Molekulargewichte
Chlor in Kaliumchloridlösung	15	0,01441	74,55
	30	0,01422	„
	45	0,01415	„
	60	0,01402	„
Essigsäure in Liquor Aluminii acetici	16	0,002133	3304
	30	0,002140	3283
	45	0,002137	3292
	60	0,001999	3762
	90	0,001835	4464
	120	0,001630	5658
Aluminium in Liquor Aluminii acetici	16	0,001580	6022
	30	0,001248	9652
	45	0,001057	13460
	60	0,000953	16550
	90	0,000798	23610
	120	0,000673	33190

Zweite Versuchsreihe

Tabelle 8

Dialysenwerte für Essigsäure

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-NaOH für 20 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Essigsäuregehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Essigsäure
0	43,52	6,531	1,088
15	42,20	6,333	1,055
30	40,96	6,147	1,024
45	39,76	5,968	0,9942
60	38,68	5,805	0,9670
90	36,76	5,517	0,9191

Tabelle 9

Dialysenwerte für Aluminium

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$KBrO_3$ für 25 ccm der 50fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Aluminiumgehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Aluminium
0	31,28	1,406	0,5213
15	30,63	1,377	0,5106
30	30,21	1,358	0,5035
45	29,83	1,341	0,4972
60	29,48	1,325	0,4913
90	29,01	1,304	0,4835

Tabelle 10

Zusammenstellung der Dialysenkoeffizienten und der zugehörigen Molekulargewichte für die zweite Versuchsreihe.

Salzkomponente, deren Konzentrationsänderung gemessen wurde	Dialysierzeit Minuten	Dialysenkoeffizienten	zugehörige Molekulargewichte
Chlor in Kaliumchloridlösung	15	0,01472	74,55
	30	0,01465	„
	45	0,01451	„
	60	0,01438	„
Essigsäure in Liquor Aluminii acetici	15	0,002047	3772
	30	0,002022	3866
	45	0,002004	3935
	60	0,001964	4097
	90	0,001874	4500
Aluminium in Liquor Aluminii acetici	15	0,001391	8168
	30	0,001158	11790
	45	0,001052	14280
	60	0,000989	16160
	90	0,000837	22560

II. Liquor Aluminii acetico tartarici

Tabelle 11

Dialysenwerte für Essigsäure:

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-NaOH für 20 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Essigsäuregehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Essigsäure
0	34,80	5,223	0,8700
16	33,44	5,018	0,8359
30	32,24	4,838	0,8060
45	31,00	4,652	0,7750
60	29,77	4,463	0,7434
90	27,50	4,127	0,6875
120	25,37	3,887	0,6342

Tabelle 12

Dialysenwerte für Aluminium

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$KBrO_3$ für 25 ccm der 50fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Aluminiumgehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Aluminium
0	35,50	1,596	0,5917
16	35,07	1,577	0,5846
30	34,70	1,560	0,5783
45	34,33	1,543	0,5722
60	33,98	1,527	0,5663
90	33,18	1,491	0,5530
120	32,33	1,453	0,5388

Tabelle 13

Dialysenwerte für Weinsäure

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$KMnO_4$ für 5 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Weinsäuregehalt der Innenflüssigkeit g/100 ccm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Weinsäure
0	26,47	3,968	0,2645
16	26,20	3,928	0,2618
30	25,98	3,895	0,2596
45	25,75	3,861	0,2573
60	25,54	3,829	0,2552
90	25,03	3,753	0,2501
120	24,54	3,679	0,2452

Tabelle 14

Dialysenwerte für Kaliumchlorid

Dialysierzeit Minuten	Verbrauch an n/10-$AgNO_3$ für 50 ccm der 5fach verdünnten Innenflüssigkeit ccm	Kaliumchlorid-gehalt der Innenflüssigkeit g/100 cm	Molarität der Innenflüssigkeit in bezug auf Kaliumchlorid
0	50,00	3,728	0,5000
15	40,09	2,989	0,4009
30	32,22	2,402	0,3222
45	26,03	1,940	0,2603
60	21,10	1,573	0,2110

Tabelle 15

Dialysenkoeffizienten und zugehörige Molekulargewichte für Liquor Aluminii acetico tartarici

Salzkomponente, deren Konzentrationsänderung gemessen wurde	Dialysierzeit Minuten	Dialysenkoeffizienten	zugehörige Molekulargewichte
Chlor in Kaliumchloridlösung	15	0,01472	74,55
	30	0,01465	„
	45	0,01451	„
	60	0,01438	„
Essigsäure in Liquor Aluminii acetico tartarici	16	0,002501	2527
	30	0,002547	2436
	45	0,002570	2393
	60	0,002620	2302
	90	0,002616	2309
	120	0,002634	2278
Aluminium in Liquor Aluminii acetico tartarici	16	0,0007560	27650
	30	0,0007598	27380
	45	0,0007450	28480
	60	0,0007295	29700
	90	0,0007510	28020
	120	0,0007801	25970
Weinsäure in Liquor Aluminii acetico tartarici	16	0,0006402	38560
	30	0,0006150	41790
	45	0,0006085	42680
	60	0,0005963	44450
	90	0,0006195	41180
	120	0,0006312	39670

b) Die Ergebnisse der Überführungszahlbestimmungen

Tabellen 16—19

Tabelle 16

Meßwerte für Liquor Aluminii acetici

Verdünnungsgrad des Liquor Aluminii ac. (vgl. Tab. 3)	Aufgewendete Elektrizitätsmenge in Äquivalenten	Aluminiumabnahme im Anodenraum g	Äquivalentabnahme des Aluminiums im Anodenraum	Essigsäureabnahme im Kathodenraum g	Äquivalentabnahme der Essigsäure im Kathodenraum	Überführungszahlen für Aluminium n_k	Überführungszahlen für Essigsäure n_a	Summe $n_k + n_a$
unverd.	0,002073	0,00464	0,000516	0,0211	0,000352	0,249	0,170	0,419
2fach	„	0,00840	0,000935	0,0240	0,000399	0,451	0,193	0,644
3 „	„	0,01051	0,00117	0,0255	0,000425	0,564	0,205	0,769
5 „	„	0,01276	0,00142	0,0268	0,000446	0,685	0,215	0,900

Tabelle 17

Meßwerte für Liquor Aluminii acetico tartarici

Verdünnungsgrad des Liquor Aluminii ac. tar. (1:5) (vgl. Tab. 3)	Aufgewendete Elektrizitätsmenge in Äquivalenten	Aluminiumabnahme im Anodenraum g	Äquivalentabnahme des Aluminiums im Anodenraum	Essigsäureabnahme im Kathodenraum g	Äquivalentabnahme der Essigsäure im Kathodenraum	Weinsäureabnahme im Anodenraum g	Äquivalentabnahme der Weinsäure im Anodenraum	Überführungszahlen für Aluminium n_k	Überführungszahlen für Essigsäure n_a	Überführungszahlen für Weinsäure n_a'	Summe $n_k + n_a + n_a'$
unverd. (1:5)	0,002073	0,0201	0,00223	0,0386	0,000643	0,0279	0,000372	1,076	0,310	— 0,179	1,207
2fach	„	0,0195	0,00217	0,0381	0,000634	0,0273	0,000364	1,047	0,306	— 0,176	1,177
3 „	„	0,0190	0,00211	0,0367	0,000611	0,0261	0,000348	1,018	0,295	— 0,168	1,145
5 „	„	0,0184	0,00205	0,0352	0,000586	0,0249	0,000332	0,989	0,283	— 0,160	1,112

Tabelle 18

Meßwerte für Ferribiazetat

Verdünnungsgrad der Standartlösung aus Tabelle 3	Aufwendete Elektrizitätsmenge in Äquivalenten	Eisenabnahme im Anodenraum g	Äquivalentabnahme des Eisens im Anodenraum	Essigsäurezunahme (bzw. E.-Abnahme) im Anodenraum	Äquivalentzunahme (bzw. Abnahme) der Essigsäure im Kathodenraum	Überführungszahlen für Eisen n_k	Überführungszahlen für Essigsäure n_a	Summe $n_k + n_a$
uuverd.	0,002073	0,0506	0,00272	+ 0,0321	+ 0,000535	1,312	— 0,258	1,054
2fach	„	0,0581	0,00312	+ 0,0080	+ 0,000133	1,507	— 0,064	1,443
3 „	„	0,0631	0,00339	— 0,0069	— 0,000115	1,636	+ 0,056	1,692
5 „	„	0,0666	0,00358	— 0,0168	— 0,000280	1,726	+ 0,135	1,861

Tabelle 19

Meßwerte für Chromibiazetat

Verdünnungsgrad der Standardlösung aus Tabelle 3	Aufgewendete Elektrizitätsmenge in Äquivalenten	Chromabnahme im Anodenraum g	Äquivalentabnahme des Chroms im Anodenraum	Essigsäurezunahme im Kathodenraum g	Äquivalentzunahme der Essigsäure im Kathodenraum	Überführungszahlen für Chrom n_k	Überführungszahlen für Essigsäure n_a	Summe $n_k + n_a$
unverd.	0,002073	0,0684	0,00395	0,0611	0,00102	1,905	— 0,492	1,413
2fach	„	0,0680	0,00392	0,0601	0,00100	1,891	— 0,482	1,409
3 „	„	0,0664	0,00383	0,0623	0,00104	1,848	— 0,502	1,346
5 „	„	0,0651	0,00376	0,0657	0,00109	1,812	— 0,526	1,286

c) Ergebnisse der Oberflächenspannungsmessungen

Tabellen 20—24

Tabelle 20

Oberflächenspannungswerte für Essigsäure bei 18° C.

Molarität der Essigsäure Mol/L	Oberflächenspannung Dyn/cm
0,05	71,77
0,100	70,75
0,200	68,96
0,300	67,32
0,400	65,88
0,500	64,61
0,700	62,55
0,900	60,93
1,100	59,65

Tabelle 21

Oberflächenspannungswerte und Hydrolysengrade für Liquor Aluminii acetici bei 18° C.

Essigsäuregehalt der Lösung g/L	Konzentration des Gesamtazetates Mol/L	Oberflächenspannung Dyn/cm	Konzentration der freien Essigsäure Mol/L	Grenzen des Hydrolysengrades (%) bei Annahme eines Meßfehlers von ± 0,3 Dyn/cm
65,91	1,098	65,38	0,438	36,8—42
52,73	0,878	66,30	0,371	40,0—44,7
42,84	0,714	67,36	0,299	39,2—44,9
32,96	0,549	68,77	0,211	35,0—41,7
21,97	0,366	70,49	0,114	25,8—35,5
16,48	0,275	71,27	0,074	21,8—32,5
13,18	0,220	71,61	0,057	19,2—32,8
9,89	0,165	72,04	0,037	14,6—31,0
6,59	0,110	72,38	0,023	10 —33
3,30	0,055	72,72	0,010	0 —38

Tabelle 22

Oberflächenspannungswerte und Hydrolysengrade für Liquor Aluminii acetico tartarici bei 18° C.

Essigsäuregehalt der Lösung g/L	Konzentration des Gesamtazetates Mol/L	Oberflächenspannung Dyn/cm	Konzentration der freien Essigsäure Mol/L	Grenzen des Hydrolysengrades (%) bei Annahme eines Meßfehlers von ± 0,3 Dyn/cm
52,23	0,870	68,01	0,258	27,5—31,8
41,78	0,696	68,20	0,246	32,5—38,0
33,95	0,566	68,42	0,231	37,3—43,8
26,12	0,435	68,87	0,203	43,0—51
17,41	0,290	69,82	0,149	45,5—56,9
13,06	0,218	70,49	0,111	44,6—59,8
10,45	0,174	70,95	0,090	43,1—60,9
7,83	0,131	71,30	0,071	44,5—66,7
5,22	0,087	72,10	0,035	25,3—56,3
2,61	0,044	72,51	0,019	7 —69

Tabelle 23

Oberflächenspannungswerte und Hydrolysengrade für Ferribiazetatlösung bei 18° C.

Essigsäuregehalt der Lösung g/L	Konzentration des Gesamtazetates Mol/L	Oberflächenspannung Dyn/cm	Konzentration der freien Essigsäure Mol/L	Grenzen des Hydrolysengrades (%) bei Annahme eines Meßfehlers von ± 0,3 Dyn/cm
87,02	1,450	66,50	0,357	23,2—26,1
69,62	1,160	67,28	0,302	24,3—27,6
56,56	0,942	68,04	0,252	25,1—28,8
43,51	0,725	69,00	0,197	24,7—29,7
29,01	0,483	70,25	0,126	23,0—29,6
21,76	0,362	70,95	0,090	20,7—28,2
17,40	0,290	71,39	0,069	19,0—28,6
13,05	0,217	71,96	0,041	13,3—25,8
8,70	0,145	72,28	0,029	11 —28,3
4,35	0,073	72,70	0,010	0 —30,4

Tabelle 24

Oberflächenspannungswerte und Hydrolysengrade für Chromibiazetatlösung bei 18° C.

Essigsäuregehalt der Lösung g/L	Konzentration des Gesamtazetates Mol/L	Oberflächenspannung Dyn/cm	Konzentration der freien Essigsäure Mol/L	Grenzen des Hydrolysengrades(%) bei Annahme eines Meßfehlers von ± 0,3 Dyn/cm
83,85	1,397	68,41	0,231	15,3—17,9
67,08	1,117	68,62	0,218	17,9—21,2
54,50	0,908	68,85	0,206	20,7—24,4
41,93	0,698	69,28	0,179	23,4—28,5
27,95	0,466	70,09	0,135	25,6—32,9
20,96	0,349	70,69	0,102	25,2—34,1
16,77	0,279	71,08	0,084	25,1—35,5
12,58	0,210	71,53	0,060	22,9—35,3
8,39	0,140	72,07	0,038	17,2—35,1
4,19	0,070	72,56	0,017	5,8—41,6

d) Ergebnisse der ultraviolettspektrographischen Messungen.

Tabelle 25

Meßwerte für den offizinellen Liquor Aluminii acetici sowie für die wäßrige Lösung eines von O. Steeger und H. Herrmann hergestellten festen Aluminiumazetates.

Logarithmus Schichtdicke cm	Offizineller Liquor Wellenlänge Å	Synthetischer Liquor Wellenlänge Å
0,1	3270	3250
0,2	3190	3180
0,3	3110	3090
0,4	3050	3030
0,5	2970	2950
0,6	2890	2880
0,7	2800	2800
0,8	2740	2730
0,9	2700	2680
1,0	2680	2680
1,1	2680	2680
1,2	2670	2670

F. Graphische Darstellungen.

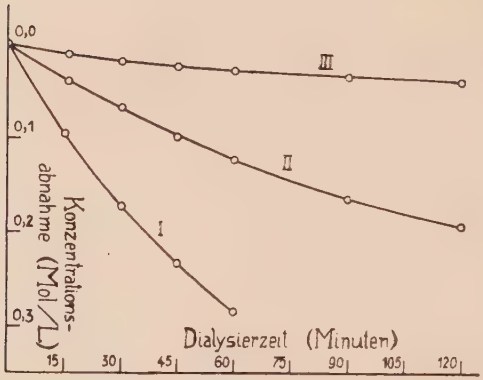


Abb. 1 Darstellung des Dialysenverlaufs für Liquor Aluminii acetici.

Kurve II: Konzentrationsabnahme der Essigsäure (vgl. Tabelle 4).
„ III: „ des Aluminiums (vgl. Tabelle 5).
„ I: „ einer 0,5n-Kaliumchloridlösung (vgl. Tab. 6).

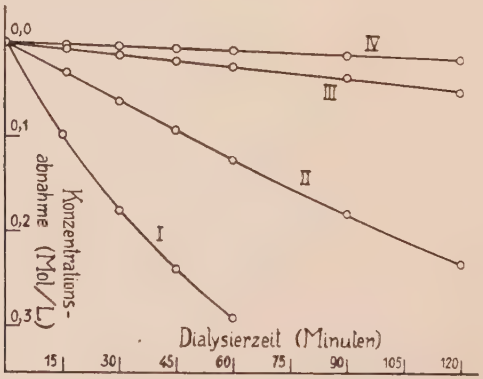


Abb. 2 Darstellung des Dialysenverlaufs für Liquor Aluminii acetico tartarici

Kurve II: Konzentrationsabnahme der Essigsäure (vgl. Tabelle 11).
„ III: „ des Aluminiums (vgl. Tabelle 12).
„ IV: „ der Weinsäure (vgl. Tabelle 13).
„ I: „ einer 0,5n-Kaliumchloridlösung (vgl. Tabelle 14).

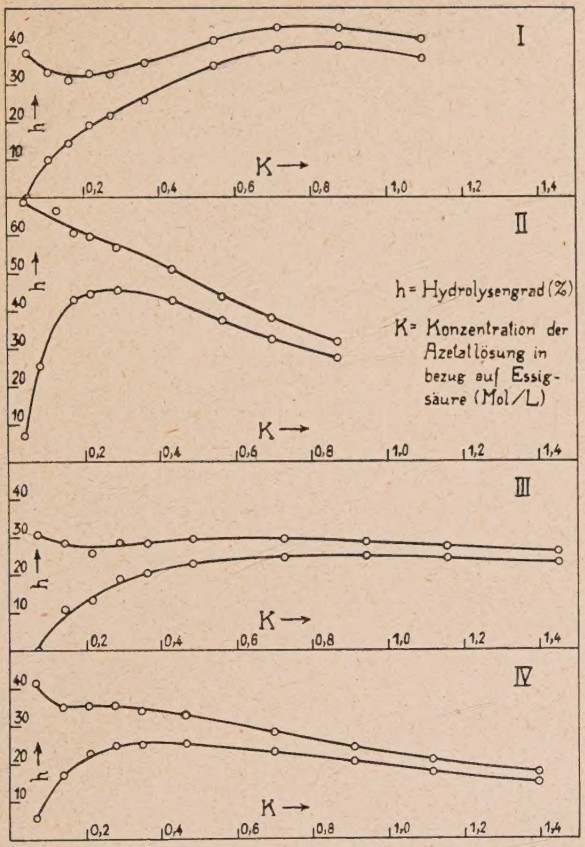


Abb. 3
Darstellung der Abhängigkeit des Hydrolysengrades von Liquor Aluminii acetici (I), Liquor Aluminii acetico tartarici (II) sowie von Ferri (III)- und Chromibiazetatlösung (IV) von der molaren Essigsäurekonzentration bei 18 °C. (vgl. die Tabellen 21, 22, 23 und 24.) — Das jeweils von zwei Kurven begrenzte Flächenstück stellt die Gesamtheit der möglichen Werte für den Hydrolysengrad dar.

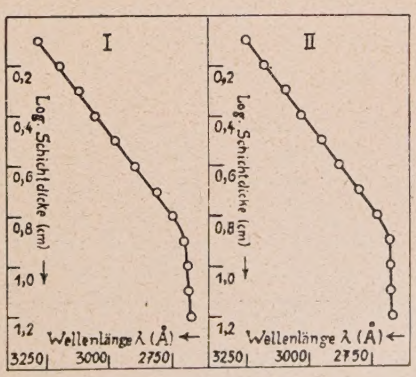


Abb. 4
Lichtabsorptionskurve für den offizinellen Liquor Aluminii acetici (Kurve I) sowie für den synthetischen Liquor (Kurve II). (vgl. Tabelle 25).

G. Zusammenfassung.

1. Es wurden Untersuchungen angestellt über die Brauchbarkeit verschiedener analytischer Methoden zur quantitativen Aluminium-, Essigsäure- und Weinsäurebestimmung im Liquor Aluminii acetici und Liquor Aluminii acetico tartarici.

2. In allen Fälleu erfolgte die Ermittlung des Genauigkeitsgrades dieser Methoden hinsichtlich ihrer Anwendung auf die quantitative Analyse obiger Azetate.

3. Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Liquor Aluminii acetici wurde die Dialysiermethode nach Brintzinger herangezogen.

4. Der Liquor Aluminii acetico tartarici wurde zum Vergleiche mit dem Liquor Aluminii acetici ebenfalls in bezug auf jede Komponente dialysiert.

5. Zur Ermittlung des Hydrolysengrades von Azetatlösungen fand die Methode der Oberflächenspannungserniedrigung durch kapillaraktive freie Essigsäure Verwendung.

6. Da hinsichtlich der Konstitution des Aluminiumazetates bestimmte Zusammenhänge mit gewissen komplexen $^2/_3$-Azetaten (Ferri- und Chromibiazetat) vermutet wurden, erfolgte die Herstellung dieser Salze sowie die Ermittlung des von ihnen bei verschiedenen Konzentrationen gezeigten Hydrolysengrades.

7. Es gelang den komplexen Charakter von Aluminiumazetat durch die Bestimmung der Überführungszahlen der entsprechenden Komponenten einwandfrei zu beweisen. Dieser Beweis ergibt sich aus der von der Zahl 1 abweichenden Summe der Überführungszahlen.

8. Mit zunehmender Verdünnung zerfällt der Komplex weitgehend und ist in der Konzentration 1 : 5 bezogen auf den offizinellen Liquor Aluminii acetici schon praktisch völlig verschwunden. Dies ergibt sich aus der Annäherung oben genannter Summe an die Zahl 1 mit wachsender Verdünnung.

9. Wie dies schon bei der Ermittlung des Hydrolysengrades geschehen, erstreckte sich die Bestimmung der Überführungszahlen weiterhin auf Ferri- und Chromibiazetat sowie auf den offizinellen Liquor Aluminii acetico tartarici.

10. Es wurde auf Grund ultraviolettspektrographischer Messungen die Identität des Liquor Aluminii acetici mit der Lösung eines kristallinen von O. Steeger und H. Herrmann hergestellten Azetates bewiesen.

11. Die Messungsergebnisse werden einer kritischen Sichtung unterzogen.

Lebenslauf.

Ich, Richard Vogel, wurde als Sohn des jetzigen Oberpostschaffners a. D. Johann Vogel am 10. Oktober 1910 in Nürnberg geboren.

Nach 4 Klassen Volksschule besuchte ich von 1920 ab das Realgymnasium zu Nürnberg, an welchem ich im April 1930 die Reifeprüfung bestand. Vom Sommersemester 1930 ab oblag ich an der Universität Erlangen dem Studium der Chemie. An der gleichen Hochschule legte ich im Jahre 1934 das erste und im April 1936 das zweite chemische Verbandsexamen ab. Seit Sommersemester 1936 war ich mit vorliegender Arbeit beschäftigt.